第28卷 第1期 2016年1月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.1 Jan. 2016

专题介绍

铜合金表面防腐涂层研究进展

睢文杰[1,2] 赵文杰[1] 秦立光[1,2] 张 星[2] 乌学东[1] 薛群基[1]

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201;
2. 中北大学材料科学与工程学院 太原 030051

摘要: 综合分析了影响铜合金腐蚀行为的主要因素,系统总结了铜合金表面防腐涂层的种类、特点及最新研究进展,重点介绍了自组装单分子膜和石墨烯涂层,并提出了铜合金表面防腐涂层未来的发展方向。

关键词: 铜合金 防腐涂层 自组装 石墨烯

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)01-0088-07

1 前言

Cu是最早被发现和利用的金属材料之一,历史上的“青铜时代”正是由于当时人们大量使用青铜来制造生产生活器具而得名的。Cu具有美丽鲜艳的金属光泽,优良的导电性、导热性、延展性以及耐腐蚀性,并显示出良好的合金化能力,能与其他多种元素形成不同种类的铜合金系列,满足了现代工程领域对材料强度、韧性、抗软化、切削加工、防腐耐磨等特殊性能的需求。Cu还具有独特的广谱杀菌性,这是其他任何金属所不具备的[1]。基于Cu及铜合金优异的金属特性,其被广泛地应用于国民经济的各个领域,在中国有色金属材料的消费中仅次于Al。

Cu的电极电位比较正,通常情况下没有明显的腐蚀倾向,但长期处在含O的水、氧化性酸中或者含有Cl^-、NH_4^+的溶液以及在高温、高盐分的海水及海洋大气氛围中,则会产生较严重的腐蚀。例如用镍铝青铜、高锰铝青铜等制造的冷凝器、螺旋桨、螺旋桨导流罩等海洋船舶构件长期与海水接触,受到海水的侵蚀;而用铝青铜和锰青铜等制造的海水泵阀、海水管线、轴套等船舶零部件既要经受海水的侵蚀,又要承受高负荷的摩擦,这种情况下,化学腐蚀和机械磨损同时存在并相互促进,铜合金部件则更容易老化或失效。由此可见铜合金产品常常处于复杂的使用环境,面临着严峻的表面防护问题[2]。另外,进入21世纪,工业的迅猛发展对铜合金产品的表面防腐性能提出了更高的要求,如果不采取防护措施,铜合金产品表面会迅速老化失效,后期维修费用较高,而换新的代价则更为昂贵。因此,对铜合金表面防腐的研究显得十分迫切与必要。

2 铜合金腐蚀影响因素

根据腐蚀过程不同可以把铜合金腐蚀分为物理腐蚀、化学腐蚀以及电化学腐蚀。通常情况下,这几种腐蚀方式是同时存在并相互促进的。影响铜合金腐蚀的因素[3]有很多,主要有自身因素、加工因素以及外界环境因素等。自身因素包括铜合金的组织成分、杂质种类及含量、表面形态、形变以及应力等;加工因素包括热处理工艺以及加工工艺等;外界环境因素包括温度、相对湿度、流体介质流速、pH值、微生物及泥沙的腐蚀[4]等。实际应用中可根据具体情况对这些影响因素进行有效的控制从而延缓铜合金的腐蚀。综合施工工艺以及经济效益等各方面因素考虑,对Cu和铜合金产品的表面防护被认为是一种简单有效又经济实惠的手段。常用的铜合金表面防护技术主要有溶液沉积法、铸渗法、化学热处理法、喷涂技术、表面内氧化法、辉光离子渗钛法、气相沉积技术以及激光熔覆技术等。其中大部分都是通过一定的技术手段在铜合金基体表面制造一层或多层“膜”,进而将基体与外界环境隔离,起到防腐耐磨等防护效果。

3 铜合金表面防腐涂层

3.1 合成树脂涂层

合成树脂是由乙烯、氯乙烯、丙烯等低分子单体通过聚合反应人工合成的一类高分子化合物。以合

定稿日期: 2015-04-07

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643305),国家自然科学基金项目 (51202263和51335010),浙江省公益计划项目 (2014C31154)及浙江省科技创新团队项目 (2011R50006) 资助

作者简介: 睢文杰,女,1991年生,硕士生

通讯作者: 赵文杰,E-mail: zhaowj@nimte.ac.cn,研究方向为海洋功能防护材料

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.102

成树脂为主要成膜物质的涂料，涂刷在酸化处理过的铜合金产品表面，干燥固化后即形成合成树脂涂层。合成树脂含有大量种类繁多的活性基团和极性基团，因而具有许多优异的性能。如环氧树脂含有独特的环氧基、羟基以及醚键等，因而制成的防腐涂层抗水性和抗渗漏性强，耐化学品腐蚀性强，绝缘性好，与铜合金基底的附着力强，机械强度高，固化收缩率低。另外，与其他防腐涂层相比，其最大优势在于成本较低且对施工条件要求不高。但是单一使用某种合成树脂制成的铜合金涂层的防腐效果往往并不理想，可通过与其他树脂复合改性提高其防腐性能。白雪等[5]采用具有良好柔韧性的聚氨酯改性环氧树脂，并添加改性芳香胺固化剂，以云母氧化铁红为颜料制备出一种用于铜合金表面的海水管路防腐涂层，经测试证明该涂层在铜合金表面具有优异的附着力和良好的机械性能，并且能够耐受各种酸、碱、油、盐等复杂环境。经北海海域在 1 a 的铜合金管路上实际使用后，涂层没有出现鼓泡、脱落、锈蚀等现象，能够为船舶上的铜合金海水管路提供良好的保护。另外，利用纳米材料对合成树脂改性是近年来一个新兴的研究课题。国内外研究人员发现利用纳米材料如蒙脱土、碳纳米材料、纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米铜等对合成树脂进行改性[6-8]可以使其耐腐蚀性、高温耐磨性等较普通改性树脂有大幅度的提高，为合成树脂涂层在铜合金表面防腐性能的提升提供了新的研究思路。然而，合成树脂涂层在制备和使用的过程中会释放出有害气体，对环境造成一定程度的污染，因而未来对合成树脂的改性研究应朝着绿色环保的方向发展。

3.2 缓蚀剂保护膜

在金属的各种防腐技术中，缓蚀剂技术由于操作简单、缓蚀效果明显而成为最普遍的方法之一。铜缓蚀剂分为有机缓蚀剂和无机缓蚀剂。传统的无机铜缓蚀剂有铬酸盐和磷酸盐，只需将铜合金基体置于其盐溶液中即可在表面形成一层致密保护膜。但是由于磷化液中含有大量磷酸盐和重金属，而铬钝化液中含有高致癌性六价铬，会对环境和人体健康带来严重危害，使其应用受到了极大限制。而稀土金属盐钝化膜作为一种环境友好型替代产物，近年来受到了极大的关注。稀土金属盐钝化液虽然不会对环境造成污染，但生成的钝化膜耐蚀性并不理想，而将其与氧化性酸、辅助成膜剂等有机物质复合搭配则可以有效提高耐蚀性能。吴欢等[9]研究了 HCl 溶液中 $Ce(SO_4)_2$ 和 L-苯丙氨酸对紫铜的协同保护效果，结果表明在只含有 $Ce(SO_4)_2$ 的 HCl 溶液中浸泡 24 h 后，紫铜表面产生了明显的裂纹；而在该溶液中引入 L-苯丙氨酸浸泡相同时间后，紫铜表面并未发生明显变化。吕雪飞等[10]发现在苯骈三氮唑 (BTA) 与柠檬酸的复合溶液中引入稀土金属盐可以大大减缓铜合金在 NaCl 溶液中的腐蚀速率。目前稀土金属盐与有机物质之间的协同成膜机制及缓蚀机理尚不明确，加强这方面的理论研究对于增强稀土金属盐的缓蚀效果、充分发挥我国稀土资源优势将具有重大指导意义。

用于铜合金的有机缓蚀剂研究最多应用最广的当属唑类缓蚀剂，如巯基苯骈噻唑钠 (MBT)、甲基苯骈三氮唑 (TTA)、BTA 及其衍生物等，这些有机铜缓蚀剂最大的优势在于其缓蚀效率较高，可达 90% 以上。唑类缓蚀剂能够与铜合金表面的铜离子形成络合物，以化学吸附的方式在铜合金表面形成一层薄膜从而起到防腐效果。刘东[11]采用原子力显微镜 (AFM) 技术研究了 BTA 对人造海水中铜电极的缓蚀作用，结果表明，在纯海水中浸泡 24 h 后的铜电极由于遭到腐蚀导致表面凸凹不平；而在含有 BTA 的海水中浸泡 24 h 的铜电极表面较为平整，说明 BTA 能有效地减缓铜电极在人造海水中的腐蚀。

然而，单独使用某种有机缓蚀剂形成的钝化膜常会出现泛黄、斑点以及留痕等缺陷，而辅以其他有机或无机添加剂则可以使钝化效果得到很大提升。贺甜等[12]研究了 MBT 和 8-羟基喹啉 (HQ) 在 NaCl 溶液中对铜的协同保护效果，结果表明，经过 MBT/HQ 复合溶液处理过的铜片，其耐蚀性能远高于 MBT 或 HQ 单独处理过的铜片，原因是 MBT、HQ 分别与 Cu^+ 反应生成的络合膜相互补充使铜表面的络合膜更加完整致密。刘娜娜等[13]采用 BTA 与 2，5-二巯基-1，3，4-噻二唑 (DMTD) 制成复合缓蚀剂对铜箔表面处理，发现当 BTA 与 DMTD 的比例为 1∶1 时缓蚀剂在铜箔表面的吸附量可达最大值，缓蚀效果最好。由此可见，加强对有机缓蚀剂复合配方的研究，对于最大程度发挥有机缓蚀剂的缓蚀作用、节约经济成本有着重大意义。

3.3 自组装单分子膜

缓蚀剂技术有很大局限性，如有机缓蚀剂在盐溶液中溶解度较差、对 pH 要求严格等，而自组装技术的出现则大大拓宽了缓蚀剂的适用范围。自组装单分子膜是指有机活性分子利用化学键作用自发吸附在基体表面从而形成的一层有序致密的单层分子膜[14]。其制备方法简单，只需将基体浸入到含有有机活性分子的溶液中即可自发成膜。除了自组装体系自身性质的不同，影响自组装单分子膜保护效果

的因素还有基底表面状况、温度、pH值、组装时间、组装浓度等，加强对这些影响因素的研究对于提高自组装单分子膜的质量具有积极的意义。按有机分子头基种类不同可以将铜合金材料表面的自组装单分子膜分为烷基硫醇类、硅烷类、希夫碱类、脂肪酸类等。

3.3.1 烷基硫醇类　烷基硫醇类自组装膜是研究最深入的铜合金表面自组装膜，其自组装过程实质上是巯基与铜合金表面的羟基发生脱水反应生成Cu-S共价键的过程。图1为烷基硫醇在铜基体表面形成自组装单分子膜的示意图。烷基硫醇类化合物和铜合金有较强的结合力，生成的自组装膜均匀致密，能够有效地抑制腐蚀过程。Laibinis等[15]最早研究了烷基硫醇在铜表面的自组装单分子膜，发现其能够有效地阻碍铜基体在空气中的氧化腐蚀过程，并且烷基硫醇的链长对自组装膜的保护效果会产生影响，链长越大则保护效果越好。陈振宇等[16]采用十二烷基硫醇在纯铜电极表面制备了自组装单分子膜，实验表明该自组装膜有效阻隔了腐蚀介质与铜基体的接触，从而大大提升了铜基体的耐腐蚀能力，研究还证实了自组装时间的延长有助于提高膜的完整性，进而提高耐蚀效率。另外，具有和烷基硫醇化合物相似结构的苯硫酚、巯基取代烷氧基硅烷等近几年也被证实能够在铜合金表面获得缓蚀效果良好的自组装单分子膜[17,18]。

3.3.2 硅烷类　硅烷在铜合金表面的自组装过程实质上是硅烷分子水解后与铜合金表面的羟基发生脱水缩合反应从而与铜合金表面相连，与此同时相邻硅烷分子之间发生脱水缩合反应生成Si—O—Si网络状结构，所以形成的自组装膜的稳定性较好。图2是硅烷在铜基体表面形成自组装单分子膜的示意图。黄令等[19]在铜表面上制备了3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTES) 自组装单分子膜，结果表明MPTES浓度越高，形成的自组装膜越致密，保护效果越好。但硅烷在铜表面形成自组装单分子膜最大的问题是其对于反应条件 (如溶液的含水量、基底的状况等) 极其敏感，想要获得均匀致密且性能稳定的硅烷膜存在一定的难度，因此研究人员尝试通过有机复合途径提高成膜质量。李彦妮等[20]在黄铜表面分别制备了MPTES、6-N，N-二丁基胺-1，3，5-三嗪-2，4-硫醇 (DB) 自组装膜及两者的复合自组装膜，结果表明，MPTES/DB复合自组装膜的保护效率远高于单一的MPTES和DB自组装膜。王芳等[21]首先在黄铜表面制备了6-(3-三乙氧基硅基丙基) 氨-1，3，5-三嗪-2，4-二硫醇单钠盐 (TES) 自组装膜，然后分别用十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS) 和正辛基三甲氧基硅烷 (OTES) 对其表面进行处理，得到了TES/HDTMS、TES/OTES复合自组装膜。结果表明，这两种复合自组装膜的保护效果均好于单一的TES自组装膜。

3.3.3 脂肪酸类　Cu在环境中的氧化会影响有机活性分子在其表面自组装成膜，而脂肪酸类有机化合物最大的特点是能够直接在金属氧化物上组装成膜，这引起了研究人员的极大兴趣。Liu等[22]在酸蚀过的铜基体表面上制备了十四烷基羧酸自组装膜，电化学测试结果显示该自组装膜有效地抑制了铜在海水中的腐蚀。余相仁等[14]以$Cu(OH)_2$纳米柱/CuO微花阶层结构为模板制备了硬脂酸自组装单分子膜，显著提高了铜电极的耐蚀性能。研究还发现自组装时间和硬脂酸的浓度均会对自组装膜的质量产生较大影响。另外，脂肪酸类自组装膜沉积在铜合金表面能起到良好的润滑作用，这是其他自组装膜所不具备的。

3.3.4 希夫碱类　希夫碱是一种含有C—N键的有机化合物，能与铜合金表面的Cu离子形成稳定的络合物从而起到保护效果。杨学耕等[23]研究了希夫碱自组装膜对铜的缓蚀作用，发现其在NaCl、HCl等含有Cl^-的溶液中对铜具有良好的缓蚀作用，并利用烷基硫醇对希夫碱自组装单分子膜进行修饰，显著增加了膜的覆盖度，使膜的质量得到很大改善。鲁钢等[24]采用N-[亚苄基-1，2-乙二氨基乙基]-2-溴异丁酰胺作为引发剂，以溴化亚铜作为催化剂，在铜表面获得了一层超薄聚合物薄膜，该聚合物薄膜

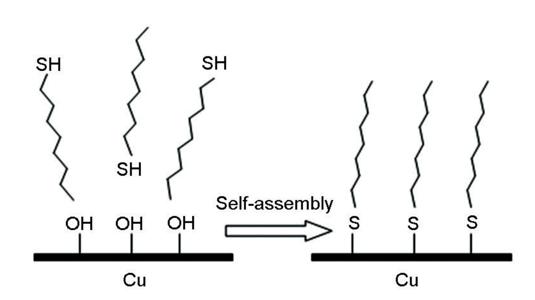


图1 硫醇在Cu表面形成自组装单分子膜示意图

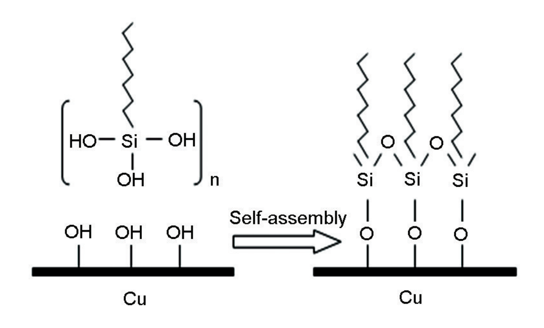
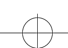


图2 硅烷在Cu表面形成自组装单分子膜示意图



能够有效减缓铜在NaCl溶液中的腐蚀速率，且聚合物薄膜的分子量越大，保护效果越好。

然而，很多自组装体系会释放出难闻有毒的气味，危害人体健康并造成环境污染。随着研究的不断深入，众多研究者将目光逐渐转投到其他环境友好型自组装体系上，如氨基酸类化合物、吡咯烷二硫代氨基甲酸铵、葡萄糖酸盐等[25]。岳枣文等[26]研究了吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDTC) 自组装膜在NaCl溶液中对铜电极的缓蚀性能，结果表明，APDTC能通过S原子垂直吸附在铜电极表面形成一层自组装单分子膜，在3%NaCl溶液中对铜电极的缓蚀效率最高可达98%。张沈阳等[27]制备出一种含有二硫代氨基甲酸 (DTC) 基团的改性葡萄糖DTCG，成功地在铜表面获得了自组装膜，有效地减缓了Cu的腐蚀速率。

3.4 溶胶-凝胶涂层

溶胶-凝胶法是近年新兴起来的一种涂层制备方法，与其他涂层的制备方法相比具有很多优点，如工艺设备简单，能够大面积成膜且对基体形状没有要求，能够制得纳米级尺寸的氧化物颗粒且涂层均匀度高，可定量掺杂多种组分以改善涂层性能等。溶胶-凝胶涂层的制备大多以金属醇盐、无机盐为原料，在水、催化剂等的共同作用下，辅以机械搅拌等方法促进其水解和缩合反应形成溶胶，溶胶中的粒子相互交联固化干燥后即形成溶胶-凝胶涂层。以烷基烷氧基硅烷为前驱体制备的有机硅溶胶-凝胶涂层由于兼具有机材料高韧性、高致密性和无机材料高耐磨、高耐热的优点而受到广泛关注，国内外研究人员对其在铜合金表面防腐性能展开了一系列研究。Pilz等[28]最先采用多种不同的硅烷在青铜表面制备了有机硅溶胶-凝胶涂层，用于青铜制品的户外保护。Langenfeld等[29]以3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷为前驱体制备了有机硅溶胶-凝胶涂层，并研究了其对包括铜在内的多种金属的防护。研究人员发现，单一成分的有机硅溶胶-凝胶涂层与铜的附着力较差、交联程度低，其防腐效果与Al、Mg等金属相比相差甚远，因而尝试通过各种手段提高其对铜合金的保护效果[30]。Tan等[31]以γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO) 和巯丙基三甲氧基硅烷 (TPTMS) 为前驱体在Cu表面制备了有机硅溶胶-凝胶涂层，结果表明，GLYMO/TPTMS复合涂层的保护效果比单一的GLYMO涂层的耐腐蚀效果好。Peng等[32-35]以巯基丙基三甲氧基硅烷(MAPMS)和正硅酸四乙酯 (TEOS) 为前驱体在Cu表面制备了有机硅溶胶-凝胶涂层，结果表明，一定量TEOS的加入能够显著提高涂层的耐腐蚀效果，但过量的TEOS反而会降低涂层的保护效果。他们还以γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 和正硅酸四乙酯 (TEOS) 为前驱体制备了有机硅溶胶-凝胶涂层，研究了环氧交联剂二乙三胺 (DETA) 以及硫脲 (TUA) 对于涂层性能的影响。从扫描电镜形貌[32]可以看出，没有添加DETA和TUA的涂层表面比较粗糙，有许多凹洞且与铜基体之间结合不牢固；而GPTMS/DETA、GPTMS/TUA复合涂层的表面则较为光滑，与铜基体结合紧密。电化学测试结果表明，这两种复合涂层的耐腐蚀性比单一GPTMS涂层有了较大的提高，与SEM的结果是相符的。他们还以缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷 (GPS) 和TEOS为前驱体制备了有机硅溶胶-凝胶涂层，考察了BTA的加入量对于涂层性能的影响。结果表明，当BTA的加入量与环氧基团的数目相同时，涂层的耐腐蚀性最佳。Karthik等[36]以GPTMS、TEOS和TSC (氨基硫脲) 为前驱体制备了混合溶胶-凝胶涂层，结果表明，TSC的加入能够有效提高涂层的保护效果。由此可见，复合添加是提高有机硅溶胶-凝胶涂层对铜合金的保护效果的有效手段。另外，研究人员还将超疏水技术应用到溶胶-凝胶涂层领域，进一步提升了溶胶-凝胶涂层对铜合金的保护效果。Rao等[37]以甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、甲醇、水为原料，按摩尔比例1∶19.1∶4.31将其制备成超疏水的溶胶-凝胶涂层，水滴在该涂层的接触角高达155°，滚动角低至7°，大大提升了其对铜合金表面的抗蚀效果。

3.5 金属涂层

金属涂层不仅可以弥补铜合金表面在强度、硬度、抗高温以及耐磨性等性能方面的不足，还能够使铜合金表面的抗腐蚀能力得到有效提高。铜合金表面金属涂层主要包括单一金属涂层如纯Cr、纯Ni、纯Ti等，二元合金涂层如Cu-Zn、Sn-Zn、Ni-Co、Ni-Fe、Ni-B、Ni-P等，多元合金涂层如Ni-Co-W[38]、Ni-Fe-W、Ni-W-P、Pb-Sn-Sb等，陶瓷涂层Al_2O_3、TiO_2、TiB_2、ZrO_2、WC等，以及陶瓷/金属复合涂层如WC-Co、TiB_2-Cu等。研究人员针对不同的金属体系，采用不同的技术手段在铜合金表面制备了多种金属涂层，并对其性能进行研究，已经取得了很多成果[39]，大幅度地提升了铜合金表面的硬度、耐磨性及高温性能。然而，这些研究大部分是针对于提高铜合金表面金属涂层的力学性能，而其耐蚀性能的提升并没有得到质的飞跃。最近，研究人员发现金属陶瓷复合涂层的耐蚀性要远远高于单一的金属涂层、多元合金涂层以及陶瓷涂层；另外，将金属涂层与表面

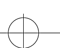
形貌技术相结合，制备出具有超疏水结构的金属涂层可以获得理想的抗腐蚀效果[40,41]。马壮等[42,43]采用火焰喷涂技术在工业纯铜表面先后喷涂了渗铝层及陶瓷涂层，然后加热保温制成陶瓷/渗铝复合涂层，经测试，该复合涂层耐腐蚀性远超过单一的陶瓷涂层、渗铝层以及纯铜基体，未封孔时的耐酸蚀能力和耐盐蚀能力分别是纯铜基体的5倍和5.04倍，封孔后的耐酸蚀能力和耐盐蚀能力分别是纯铜基体的16.3倍和25.65倍。之后，他们又采用热化学反应方法在工业纯铜表面制备了稀土/陶瓷复合涂层以及煤矸石/陶瓷复合涂层，这两种陶瓷复合涂层均能在H_2SO_4溶液、NaCl溶液以及石油中为铜基体提供有效的保护。据报道[17,44]，十二硫醇在Cu_2O表面反应生成的自组装膜能够显著提高Cu_2O表面的疏水性能。据此，尧军平等[45]采用溶液浸润法，利用沸腾的$CuSO_4$溶液在纯铜表面制备出一层2.3 μm厚的Cu_2O薄膜，并以十二硫醇对其表面进行化学修饰，获得了接触角达157.7°的超疏水Cu_2O薄膜，显著地提高了铜的耐蚀性能。

3.6 石墨烯防腐涂层

石墨烯是一种由SP^2杂化碳原子紧密堆积而成的二维碳纳米材料，独特的碳原子单片层结构赋予了其诸多优良的特性，如超大的比表面积、超高的硬度、超强的导电性和导热性等，自2004年被发现以来受到广泛的关注。石墨烯稳定的SP^2杂化结构使其能够在金属和腐蚀介质之间起到有效的物理阻隔作用，另外，石墨烯作为纳米材料，可以充分发挥其小尺寸效应填补到涂料的缺陷中，阻碍小分子腐蚀介质的侵蚀，从电化学角度分析，石墨烯还能更好地钝化镀层金属，因此，石墨烯材料具有良好的耐腐蚀性。石墨烯涂层的制备方法包括机械剥离、液相以及气相剥离等物理方法，也包括化学气相沉积(CVD)、氧化还原等化学方法。与其他制备方法相比，CVD法具有工艺简单、能够在金属基底上直接生长出大面积的石墨烯且易于转移等优点[46]，这使CVD法成为目前应用最广泛的一种石墨烯涂层制备方法。

国内外研究人员采用CVD法在铜合金表面制备石墨烯薄膜，并对其防腐蚀性能展开研究。Chen等[47]最早采用CVD法成功地在纯Cu和Cu/Ni合金表面上沉积了石墨烯薄膜，该石墨烯薄膜能够有效地阻止基体在空气中的氧化以及在过氧化氢溶液中的腐蚀。Kirkland等[48]采用CVD法在纯Cu表面沉积了石墨烯涂层，结果表明，石墨烯大部分以单层形式存在，只存在少数的多层石墨烯，其形成的离子能够有效阻挡NaCl溶液对铜基底的电化学腐蚀。Prasai等[49]采用CVD法在Cu表面生长出了单层石墨烯，电化学测试结果显示，有石墨烯薄膜覆盖Cu的腐蚀电流密度远小于纯铜，其腐蚀速率比纯铜慢了约7倍。Raman等[50]采用CVD法在铜基体上制备了石墨烯薄膜，并研究了其在NaCl溶液中的耐蚀性能，结果表明，石墨烯薄膜能够明显的增加Cu基体的阻抗，阴极和阳极的腐蚀电流均减小了1~2个数量级，证明了石墨烯薄膜具有超强的耐腐蚀性。Miskovic-Stankovic等[51]采用CVD法在铜表面制备了石墨烯涂层，并用一种化学转移方法将多层的石墨烯层片从铜基底转移到Al的表面，电化学测试表明，Cu表面的石墨烯涂层以及由此转移到Al表面的石墨烯涂层均显示出了良好的抗腐蚀性。Dong等[52,53]采用CVD法分别在经过砂纸打磨和机械抛光的铜片上制备石墨烯薄膜涂层。结果表明，短时间内石墨烯薄膜均能对两种铜表面起到良好的抗腐蚀作用，且对表面抛光的铜片的保护效果更好，原因是在抛光的Cu片上生长的石墨烯薄膜产生的缺陷少；而较长时间后石墨烯薄膜对两种铜片的保护作用均快速下降，但对表面打磨的Cu片具有相对较好的保护效果，原因是在打磨的Cu片上沉积的石墨烯薄膜涂层相对不容易发生机械分离。他们还在Cu表面沉积了多层石墨烯薄膜，发现多层石墨烯薄膜能够在短时间内为Cu提供良好的保护，但长时间浸泡在腐蚀介质中会发生脱落从而失去保护效果。

然而，根据最新报道，石墨烯涂层在某些情况下反而会加速铜合金基底的腐蚀。Schriver等[54]发现采用CVD方法制备的石墨烯薄膜只能在短时间内对铜表面起到防腐效果，经过较长时间后其腐蚀程度甚至超过裸铜，原因是石墨烯薄膜本身良好的物理隔绝作用在短时间内能有效阻止外界环境对铜表面的腐蚀，然而随着时间的延长，裸铜表面发生氧化还原反应生成了一层钝化膜减缓了腐蚀速率，而石墨烯薄膜则因为其高导电性加剧了铜表面电化学腐蚀，生成氧化物及其它腐蚀产物，在铜基底内部产生腐蚀应力引发裂纹，从而造成了比裸铜更严重的腐蚀。Zhou等[55]采用CVD法在铜表面制备了石墨烯薄膜并将样品放置于黑暗的室温环境中观察其氧化现象，1 d后石墨烯薄膜覆盖的铜表面显示出比纯Cu更好的金属光泽，而经过6个月之后其氧化程度却超过了纯铜。可能的原因是铜基体表面的Cu_2O薄膜并不完全均匀，在Cu_2O薄膜缺失部分，石墨烯薄膜与纯铜基体局部接触，由于电化学作用产生于Cu/Cu_2O界面的电子被石墨烯薄膜直接传输到Cu_2O



薄膜表面，从而加速了氧气对 Cu_2O 薄膜的腐蚀[55]。这些发现也说明，石墨烯在防腐领域的研究尚处于起步阶段，有很多未知的性质和现象需要进一步探究，其作为防腐材料必须经过更加系统的理论研究与实验验证才能用于大规模工业化生产，从而避免陷入误区带来与期望相悖的结果。

CVD 法制备石墨薄膜的质量受到衬底形貌、纯度、生长温度、载气、退火时间等多重因素的影响，还存在着生产成本高、危险系数大、对环境造成污染等诸多问题，还需要进一步探索优化制备条件以实现安全批量化的环保生产。而要想使石墨烯薄膜材料在防腐方面发挥更加长久稳定的作用，还要通过功能化改性、与其他材料复合等手段实现，系统深入的研究工作正在逐步展开。

4 铜合金表面形貌调控

超疏水技术是根据自然界中的“荷叶效应”而提出的一种金属表面处理方法。受此启发，人们发现金属表面的微观结构能够提高静态接触角，使液体介质不易渗入基体从而起到有效的自清洁和防腐蚀作用。通常情况下把接触角大于 150°的表面称为“超疏水表面”。研究人员采用一定的技术手段对铜合金表面进行形貌调控，使其表面具备超疏水能力。马福民等[56]利用 $FeCl_3$ 对铜表面进行化学刻蚀，再以月桂酸对 Cu 表面进行化学修饰，获得了接触角达 161°的超疏水表面。Qu 等[57]利用硝酸和过氧化氢混合溶液对铜合金表面进行化学刻蚀获得了超疏水表面，使水滴在铜合金表面的接触角达到 158°左右。Pei 等[58]将铜合金放入 $K_2S_2O_8$ 与 KOH 的混合溶液中浸泡处理，然后在高温、低压的条件下氧化烘干获得了超疏水表面，使水滴在铜合金表面接触角达到了 158°，滚动角低于 10°。研究人员还发现，将超疏水表面与各种防腐涂层相结合，制备出具有超疏水性能的防腐涂层，可以获得比单一防腐涂层更好的防腐效果[37,45]，进一步扩大了超疏水技术的应用范围，因此可以预测未来超疏水技术将会在铜合金防腐领域发挥更大的作用。

5 展望

近年来，国内外科技工作者致力于铜合金表面防腐技术和材料的研究，已经取得了丰硕的成果。随着科技的不断发展，铜合金表面防腐技术将会日益进步，防腐涂层的种类也将会不断丰富，使铜合金表面的防腐能力得到进一步提升。

未来铜合金防腐涂层的研究主要有以下几个方向：

(1) 加强对现有防腐涂层材料之间协同缓蚀机理的研究以提高缓蚀效率，在减少使用量的同时节约经济成本。

(2) 将超疏水表面制备技术与防腐涂层材料相结合，进一步提高防腐涂层的保护效果。

(3) 加快新型耐蚀填料的开发及复合涂层材料的制备，如石墨烯等微纳碳材料复合防腐涂层。

(4) 利用先进的计算机技术与分析检测技术，从分子、原子的水平上研究防腐涂层材料在铜合金表面上的缓蚀机理，开发高效率、低毒性的新型环保防腐材料。

参考文献

[1] 王庆新. 铜杀菌性能及金属过敏的研究 [J]. 世界有色金属, 2011, (9): 68

[2] 吴军, 李晓刚, 董超芳等. 紫铜 T2 和黄铜 H62 在热带海洋大气环境中早期腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 70

[3] 顾彩香, 张小磊, 赵向博. 铜合金腐蚀的影响因素及研究状况 [J]. 船舶工程, 2014, 36(3): 10

[4] 齐东梅, 成若义, 杜小青等. Cu 及其合金的大气腐蚀研究现状 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 389

[5] 白雪, 刘希燕, 蒋健明. 铜合金管路用防腐涂料的制备 [J]. 上海涂料, 2013, 51(4): 19

[6] 熊晓, 张栾, 潘恒等. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合涂料防腐性能的研究进展 [J]. 上海涂料, 2014, 52(12): 21

[7] Botelho E C, Costa M L, Braga C I, et al. Viscoelastic behavior of multiwalled carbon nanotubes into phenolic resin [J]. Mater. Res., 2013, 16(4): 713

[8] Park J M, Kwon D J, Wang Z J, et al. Interfacial, fire retardancy, and thermal stability evaluation of graphite oxide (GO)- phenolic composites with different GO particle sizes [J]. Composites, 2013, 53B: 290

[9] 吴欢, 高立新, 张大全. 稀土化合物在金属腐蚀控制中的应用 [J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25(7): 41

[10] 吕雪飞, 张士全, 甘树坤. H62 铜合金表面稀土钝化性能研究 [J]. 吉林化工学院学报, 2011, 28(11): 58

[11] 刘东. 原子力显微镜研究苯并三氮唑对铜的缓蚀作用 [J]. 应用化工, 2010, 39(10): 1491

[12] 贺甜, 谭澄宇, 唐娟等. 铜经 MBT 和 HQ 钝化处理后在 3.5%NaCl 溶液中的电化学行为 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1388

[13] 刘娜娜, 孙建林, 夏垒等. 缓蚀剂在铜表面吸附行为的研究 [J]. 物理学报, 2013, 62(20): 1

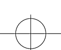
[14] 余相仁, 李淑英, 范洪强等. 铜表面硬脂酸自组装膜的制备及耐腐蚀性能 [J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(10): 45

[15] Laibinis P E ,Whitesides G M. Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air [J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114(23): 9022

[16] 陈振宇, 黄礼平, 黄玲等. 硫醇分子自组装膜在铜表面的作用行为研究 [J]. 表面技术, 2012, 41(2): 1

[17] Fan H, Li S, Zhao Z, et al. Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films [J]. Corros. Sci., 2011, 53(12): 4273

[18] Caprioli F, Decker F, Di Castro V. Durable Cu corrosion inhibition



in acidic solution by SAMs of benzenethiol [J]. J. Electroanal. Chem., 2011, 657(1): 192

[19] 黄令, 林克发, 杨防祖等. 铜表面修饰硅烷膜在碱性溶液中的耐蚀性能研究 [J]. 材料保护, 2005, 38(11): 18

[20] 李彦妮, 曹卓, 王静等. 铜合金表面均三嗪二硫醇与硅烷复合自组装薄膜的制备及其耐蚀性 [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(3): 464

[21] 王芳, 李跃飞, 刘俊俊等. 疏水性硅烷复合膜修饰的铜合金表面的防腐性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(6): 880

[22] Liu T, Chen S, Cheng S, et al. Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(28): 8003

[23] 杨学耕, 陈慎豪, 马厚义等. 金属表面自组装缓蚀功能分子膜 [J]. 化学进展, 2003, 15(2): 123

[24] 鲁钢, 陆春华, 许仲梓等. 铜表面聚合物刷的制备及其电化学性能 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 285

[25] Liao Q Q, Yue Z W, Yang D, et al. Self-assembled monolayer of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper detected using electrochemical methods, surface enhanced Raman scattering and quantum chemistry calculations [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(19): 6492

[26] 岳忠文, 廖强强, 王作华等. 铜表面吡咯烷二硫代氨基甲酸铵自组装膜的拉曼光谱和缓蚀作用 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 2213

[27] 张沈阳, 廖强强, 徐少迪等. 铜表面二硫代氨基甲酸改性葡萄糖自组装膜的缓蚀作用 [J]. 应用化学, 2013, 30(5): 596

[28] Pilz M, Römich H. Sol-gel derived coatings for outdoor bronze conservation [J]. J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, 8(1-3): 1071

[29] Langenfeld S, Jonschker G, Schmidt H. New sol-gel based coatings as corrosion-and wear-protection on non-ferrous metals [J]. Materialwiss. Werkstofftech., 1998, 29(1): 23

[30] Zheng S, Li J. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals [J]. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2010, 54(2): 174

[31] Tan A L K, Soutar A M. Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of copper [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5706

[32] Peng S, Zeng Z, Zhao W, et al. Synergistic effect of thiourea in epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 213: 175

[33] Peng S, Zhao W, Li H, et al. The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 276: 284

[34] Peng S, Zeng Z, Zhao W, et al. Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol-gel coating on copper surface [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 251: 135

[35] Peng S, Han J, Zhao W, et al. The protection and degradation behaviors of mercapto functional sol-gel coating on copper surface [J]. J. Electrochem. Soc., 2015, 162(4): C128

[36] Karthik N, Sethuraman M G. Improved copper corrosion resistance of epoxy-functionalized hybrid sol-gel monolayers by thiosemicarbazide [J]. Ionics, 2015, 21(5); 1477

[37] Rao A V, Latthe S S, Mahadik S A, et al. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257(13): 5772

[38] Farzaneh M, Raeissi K, Golozar M. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni-Co-W alloy coatings [J]. J. Alloys Compd., 2010, 489(2): 488

[39] 李岩, 张永忠, 黄灿等. 纯铜表面激光熔覆TiB_2/Cu涂层的组织及导电性能 [J]. 激光技术, 2012, 36(5): 585

[40] Wang P, Zhang D, Qiu R, et al. Super-hydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium [J]. Corros. Sci., 2014, 83: 317

[41] Xiao F, Yuan S, Liang B, et al. Superhydrophobic CuO nanoneedle-covered copper surfaces for anti-corrosion [J]. J. Mater. Chem., 2015, A3: 4374

[42] 马壮, 董书琳, 董世知等. 纯铜热化学反应热喷涂陶瓷/渗铝复合涂层耐蚀性研究 [J]. 金属热处理, 2011, 36(9): 38

[43] 马壮, 杨杰, 孙方红等. 工业纯铜煤矸石陶瓷涂层制备及耐蚀性能研究 [J]. 材料导报, 2013, 27(10): 126

[44] Dilimon V, Denayer J, Delhalle J, et al. Electrochemical and spectroscopic study of the self-assembling mechanism of normal and chelating alkanethiols on copper [J]. Langmuir, 2012, 28(17): 6857

[45] 尧军平, 雷胜, 王法军等. 超疏水氧化亚铜表面的制备和耐腐蚀性能 [J]. 材料研究学报, 2013, 27(6): 647

[46] Nie S, Wu W, Xing S, et al. Growth from below: bilayer graphene on copper by chemical vapor deposition [J]. New J. Phys., 2012, 14(9): 093028

[47] Chen S, Brown L, Levendorf M, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy [J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1321

[48] Kirkland N, Schiller T, Medhekar N, et al. Exploring graphene as a corrosion protection barrier [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 1

[49] Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R, et al. Graphene: Corrosion-inhibiting coating [J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1102

[50] Raman R S, Banerjee P C, Lobo D E, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating [J]. Carbon, 2012, 50(11): 4040

[51] Mišković-Stanković V, Jevremović I, Jung I, et al. Electrochemical study of corrosion behavior of graphene coatings on copper and aluminum in a chloride solution [J]. Carbon, 2014, 75: 335

[52] Dong Y, Liu Q, Zhou Q. Time-dependent protection of ground and polished Cu using graphene film [J]. Corros. Sci., 2015, 90: 69

[53] Dong Y, Liu Q, Zhou Q. Corrosion behavior of Cu during graphene growth by CVD [J]. Corros. Sci., 2014, 89: 214

[54] Schriver M, Regan W, Gannett W J, et al. Graphene as a long-term metal oxidation barrier: Worse than nothing [J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 5763

[55] Zhou F, Li Z, Shenoy G J, et al. Enhanced room-temperature corrosion of copper in the presence of graphene [J]. ACS Nano, 2013, 7(8): 6939

[56] 马福民, 郝全勇, 张燕等. 氧化还原法刻蚀制备铜基超疏水表面 [J]. 科学技术与工程, 2013, 13(14): 3960

[57] Qu M, Zhang B, Song S, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering materials by a solution-immersion process [J]. Adv. Funct. Mater., 2007, 17(4): 593

[58] Pei M D, Wang B, Li E, et al. The fabrication of superhydrophobic copper films by a low-pressure-oxidation method [J]. Appl. Surf. Sci., 2010, 256(20): 5824

